

CFE9254 US (3/6)

358741



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年11月27日

出願番号
Application Number:

特願2000-358741

出願人
Applicant(s):

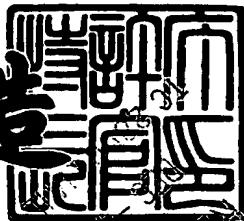
キヤノン株式会社

RECEIVED
DEC 17 2001

TO 2030 MAIL ROOM

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3022022

RECEIVED
DEC 17 2001
TO 2030 MAIL ROOM

【書類名】 特許願
 【整理番号】 4356024
 【提出日】 平成12年11月27日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H05B 33/00
 【発明の名称】 発光素子
 【請求項の数】 5
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 滝口 隆雄
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 坪山 明
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 岡田 伸二郎
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 森山 孝志
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 鎌谷 淳
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】 水谷 英正

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-292492

【出願日】 平成12年 9月 26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【ブルーフの要否】 要

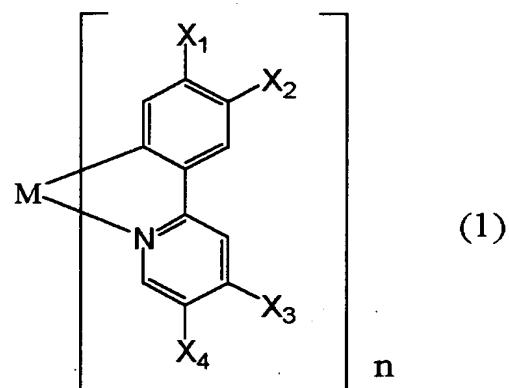
【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化1】



[式中MはIr、RhまたはPdであり、nは2または3である。X₁、X₂、X₃、X₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数2から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。ただし、X₁、X₂、X₃、X₄のうち少なくとも1つは水素原子ではない。]

【請求項2】 前記一般式(1)において、X₃、X₄の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】 前記一般式(1)において、X₁、X₂の少なくとも一方が水素原子であり、かつX₃、X₄の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項4】 前記一般式(1)において、X₁、X₂、X₃、X₄の1つが水素原子でないことを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項5】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは前記一般式(1)で示される金属配位化合物を発光材料として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した〔例えばMacromol. Symp. 125, 1~48 (1997) 参照〕。

【0003】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】

図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50～200nmの膜厚が用いられる。

【0005】

発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など(代表例は、化2に示すA1q3)が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えはトリフェニルジアミン誘導体(代表例は、化2に示す α -NPD)など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】

以上の構成した素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12／ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】

さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】

これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を経由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4 (1999))である。

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている

。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化2に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

A1q3：アルミーキノリノール錯体

α -NPD: N4, N4'-Di-naphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl

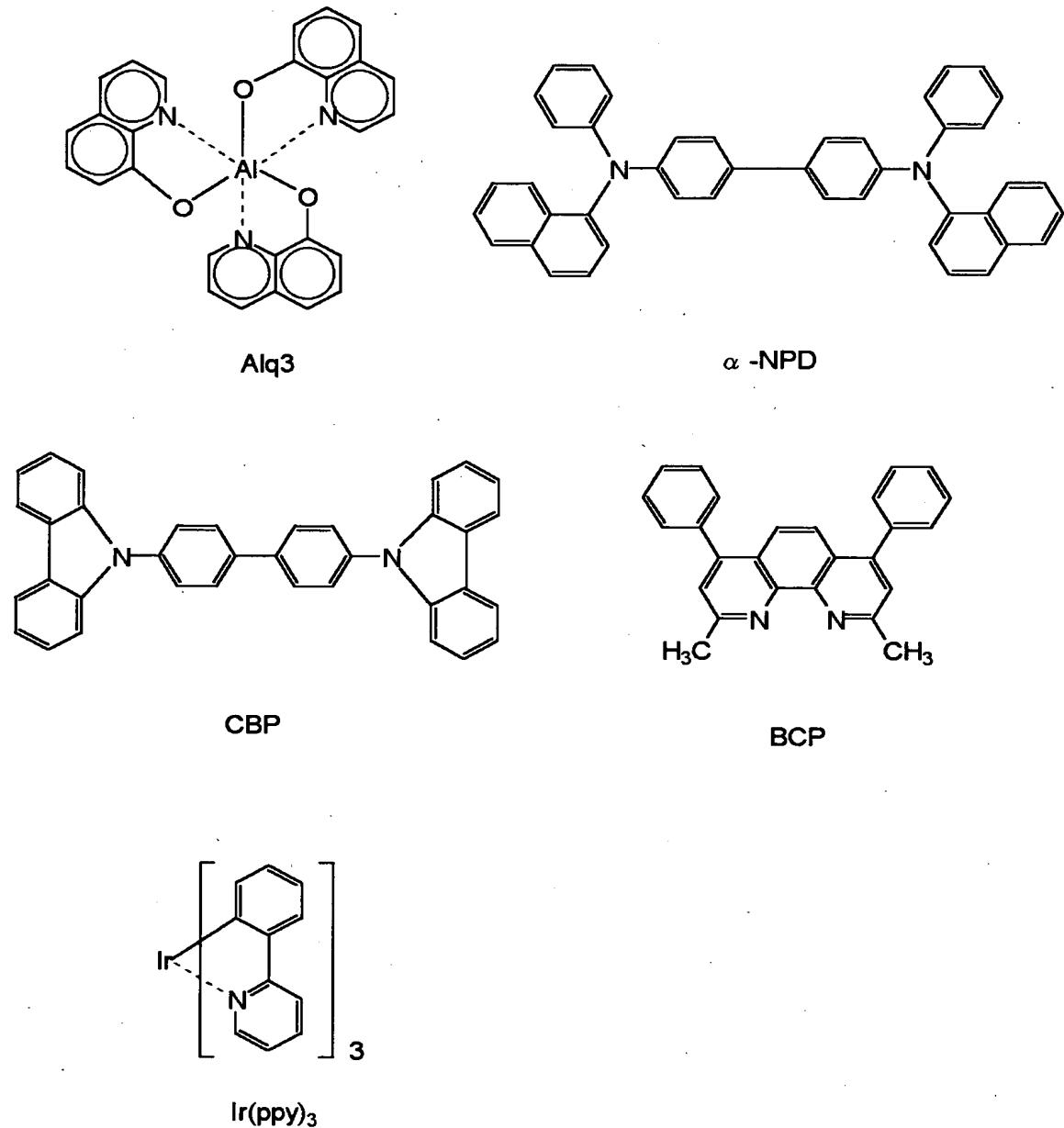
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

Ir(ppy)3: イリジウム-フェニルピリミジン錯体

【0011】

【化2】



【0012】

文献1、2とも高効率が得られたのは、ホール輸送層13に α -NPD、電子輸送層16にAlq3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPをホスト材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)3を混入して構成したものである。

【0013】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待で

きるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1：3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していったが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0014】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

【0015】

また、第61回応用物理学会学術講演会講演予稿集、第三分冊、P1117, 6p-ZH-1(2000年)には本発明に近いメチル基置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体が記載されている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0017】

いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0018】

そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい

発光素子を提供することを目的とする。

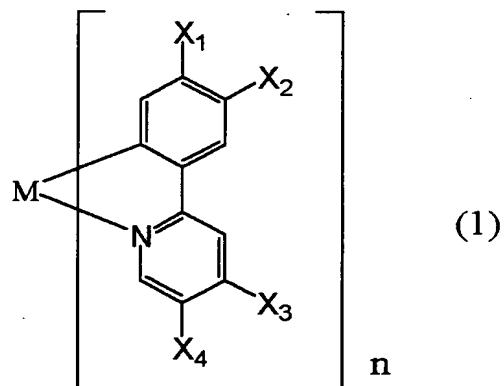
【0019】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の発光素子は、下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする。

【0020】

【化3】



[式中MはIr, RhまたはPdであり、nは2または3である。X₁、X₂、X₃、X₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数2から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。ただし、X₁、X₂、X₃、X₄のうち少なくとも1つは水素原子ではない。]

【0021】

本発明の発光素子は、前記一般式（1）において、X₃、X₄の少なくとも一方が水素原子であること、前記一般式（1）において、X₁、X₂の少なくとも一方が水素原子であり、かつX₃、X₄の少なくとも一方が水素原子であること、前記一般式（1）において、X₁、X₂、X₃、X₄の1つが水素原子でないことが好ましい。

【0022】

また、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内の電子・ホールの輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成
6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

【0024】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0025】

EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0026】

そこで本発明者らは種々の検討を行い、前記一般式(1)で示される金属配位化合物を発光中心材料に用いた有機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

【0027】

前記一般式（1）で示される金属配位化合物のうち X_3 、 X_4 の少なくとも一方が水素原子の場合が好ましく、 X_1 、 X_2 の少なくとも一方が水素原子かつ X_3 、 X_4 の少なくとも一方が水素原子である場合がより好ましい。さらに、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 の1つが水素原子でない場合が好ましい。

【0028】

本発明に用いた金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態か $\pi-\pi^*$ 励起状態と考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときにりん光発光が生じる。

【0029】

本発明の発光材料のりん光収率は、0.1から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1～60μsecと短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。本発明の材料は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。また、本発明の金属配位化合物の置換基 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 を換えることにより発光波長を調節することが期待できる。以上のような観点からも、本発明の金属配位化合物はEL素子の発光材料として適している。

【0030】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。本発明の特徴である置換基が導入されたことによりホスト材料などとの分子間相互作用を制御することができ、熱失活の原因となる励起会合体形成の抑制が可能になったと考えられ、消光過程が減少したりすることにより素子特性が向上したものと考えている。また、前述の第61回応用物理学会学術講演会講演予稿集、第三分冊、P1117、6p-ZH-1(2000年)に記載されたメチル基置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体のメチル基は、本発明のエチル基やメトキシ基な

どに比べて嵩高さが小さく、本発明のハロゲン原子やトリフルオロメチル基やメトキシ基などに比べて電子効果も小さいため本発明の分子間相互作用を制御する効果が期待できない。

【0031】

また、りん光発光材料の場合、発光特性が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検討されるが、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子の極性の強さ、温度、固体／液体に依存するので、フォトルミネッセンスの結果が、EL素子の発光特性を反映しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一部の特性を除いてEL特性を見積ることは一般にできない。

【0032】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0033】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギー・高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギー・高視認性・軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

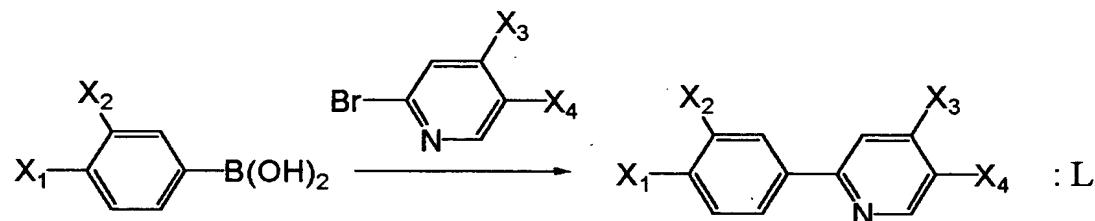
【0034】

本発明で用いられる前記一般式(1)で示される金属配位化合物の合成経路をイリジウム配位化合物を例として示す。

配位子Lの合成

【0035】

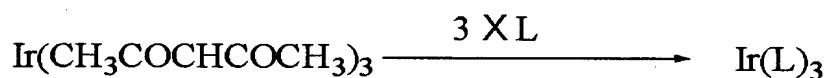
【化4】



イリジウム配位化合物の合成

【0036】

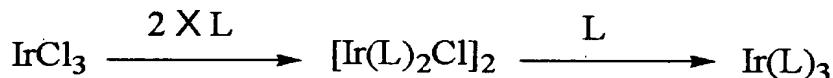
【化5】



または

【0037】

【化6】



【0038】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を表1から表4に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。

【0039】

【表1】

| No. | M | n | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ |
|------|----|---|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| (1) | Ir | 3 | H | F | H | H |
| (2) | Ir | 3 | F | F | H | H |
| (3) | Ir | 3 | H | Cl | H | H |
| (4) | Ir | 3 | H | F | OCH ₃ | H |
| (5) | Ir | 3 | H | F | H | Br |
| (6) | Ir | 3 | C ₂ H ₅ | H | H | H |
| (7) | Ir | 3 | H | NO ₂ | H | H |
| (8) | Ir | 3 | H | NO ₂ | H | CF ₃ |
| (9) | Ir | 3 | H | NO ₂ | NO ₂ | H |
| (10) | Ir | 3 | H | NO ₂ | OC ₁₁ H ₂₃ | H |
| (11) | Ir | 3 | H | C ₃ H ₇ | H | H |
| (12) | Ir | 3 | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | H | H |
| (13) | Ir | 4 | H | C ₃ H ₇ | OC ₄ H ₉ | H |
| (14) | Ir | 3 | C ₂₀ H ₄₁ | H | H | H |
| (15) | Ir | 3 | H | OCH ₃ | H | H |
| (16) | Ir | 3 | OCH ₃ | OCH ₃ | H | H |
| (17) | Ir | 3 | H | OCH(CH ₃) ₂ | H | H |
| (18) | Ir | 3 | H | OC ₅ H ₁₁ | H | H |
| (19) | Ir | 3 | H | OC ₁₆ H ₃₃ | H | H |
| (20) | Ir | 3 | H | OCH ₃ | OCH ₃ | H |
| (21) | Ir | 3 | H | OCH(CH ₃) ₂ | OCH ₃ | H |
| (22) | Ir | 3 | H | OC ₁₀ H ₂₁ | NO ₂ | H |
| (23) | Ir | 3 | H | OCH(CH ₃) ₂ | H | CF ₃ |
| (24) | Ir | 3 | H | SCH ₃ | H | H |
| (25) | Ir | 3 | OCH ₂ CH=CH ₂ | H | H | H |
| (26) | Ir | 3 | H | OCH ₂ C≡CCH ₃ | H | H |
| (27) | Ir | 3 | H | COCH ₃ | H | H |
| (28) | Ir | 3 | H | COCH ₃ | NO ₂ | H |
| (29) | Ir | 3 | H | COCH ₃ | H | CF ₃ |
| (30) | Ir | 3 | H | COCH ₃ | OCH ₃ | H |

【0040】

【表2】

| No. | M | n | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ |
|------|----|---|--|---|--|--------------------------------|
| (31) | Ir | 3 | H | COCH ₃ H ₁₉ | H | H |
| (32) | Ir | 3 | H | CF ₃ | H | H |
| (33) | Ir | 3 | H | CF ₃ | H | CF ₃ |
| (34) | Ir | 3 | H | CF ₃ | NO ₂ | H |
| (35) | Ir | 3 | H | CF ₃ | OCH(CH ₃) ₂ | H |
| (36) | Ir | 3 | C ₃ F ₇ | H | H | H |
| (37) | Ir | 3 | H | OCF ₃ | H | H |
| (38) | Ir | 3 | OCF ₃ | H | H | H |
| (39) | Ir | 3 | H | OCF ₃ | NO ₂ | H |
| (40) | Ir | 3 | H | OCF ₃ | H | CF ₃ |
| (41) | Ir | 3 | H | OCF ₃ | OCH ₃ | H |
| (42) | Ir | 3 | H | OCH ₂ C ₃ F ₇ | H | H |
| (43) | Ir | 3 | O(CH ₂) ₃ C ₂ F ₅ | H | H | H |
| (44) | Ir | 3 | H | O(CH ₂) ₃ OCH ₂ C ₂ F ₅ | H | H |
| (45) | Ir | 3 | H | COOC ₂ H ₅ | H | H |
| (46) | Ir | 3 | OCOCH ₃ | H | H | H |
| (47) | Ir | 3 | H | O(CH ₂) ₂ C ₃ F ₇ | H | C ₅ F ₁₁ |
| (48) | Ir | 3 | H | H | OCH ₃ | H |
| (49) | Ir | 3 | H | H | H | CF ₃ |
| (50) | Ir | 3 | H | H | H | NO ₂ |
| (51) | Ir | 3 | H | Si(CH ₃) ₃ | H | H |
| (52) | Ir | 3 | H | Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉ | H | H |
| (53) | Ir | 3 | Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₇ | H | H | H |
| (54) | Ir | 3 | H | Si(C ₂ H ₅) ₃ | H | H |
| (55) | Ir | 3 | H | H | Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃ | H |
| (56) | Ir | 3 | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | OCH ₃ | H |
| (57) | Ir | 3 | F | F | OCH ₃ | H |
| (58) | Ir | 3 | F | F | OCH ₃ | CF ₃ |
| (59) | Ir | 3 | H | Si(CH ₃) ₃ | H | Br |
| (60) | Ir | 3 | Si(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₅ | OCH ₃ | H | H |

【0041】

【表3】

| No. | M | n | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ |
|------|----|---|--|--|------------------------------------|-----------------|
| (61) | Rh | 3 | H | F | H | H |
| (62) | Rh | 3 | F | F | H | H |
| (63) | Rh | 3 | H | F | OCH ₃ | H |
| (64) | Rh | 3 | H | NO ₂ | H | H |
| (65) | Rh | 3 | H | NO ₂ | OC ₈ H ₁₇ | H |
| (66) | Rh | 3 | H | C ₂ H ₅ | H | H |
| (67) | Rh | 3 | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | H | H |
| (68) | Rh | 3 | C ₁₂ H ₂₅ | H | H | H |
| (69) | Rh | 3 | C ₃ H ₇ | H | OCH ₃ | H |
| (70) | Rh | 3 | H | OCH(CH ₃) ₂ | H | H |
| (71) | Rh | 3 | H | OC ₁₅ H ₃₁ | H | H |
| (72) | Rh | 3 | H | OC ₆ H ₁₃ | NO ₂ | H |
| (73) | Rh | 3 | H | OCH ₃ | OCH ₃ | H |
| (74) | Rh | 3 | H | OCH(CH ₃) ₂ | H | CF ₃ |
| (75) | Rh | 3 | H | OCH ₂ CH=CH ₂ | H | H |
| (76) | Rh | 3 | OC≡CC ₄ H ₉ | H | H | H |
| (77) | Rh | 3 | H | SC ₂ H ₅ | H | H |
| (78) | Rh | 3 | H | SCH ₃ | OCH ₃ | H |
| (79) | Rh | 3 | SCH ₃ | SCH ₃ | H | H |
| (80) | Rh | 3 | H | COCH ₃ | H | H |
| (81) | Rh | 3 | H | COCH ₃ | OCH ₃ | H |
| (82) | Rh | 3 | H | CF ₃ | H | H |
| (83) | Rh | 3 | H | CF ₃ | OCH(CH ₃) ₂ | H |
| (84) | Rh | 3 | H | OCF ₃ | H | CF ₃ |
| (85) | Rh | 3 | H | OCH ₂ C ₄ F ₉ | H | H |
| (86) | Rh | 3 | H | O(CH ₂) ₆ C ₂ F ₅ | H | H |
| (87) | Rh | 3 | H | H | OCH ₃ | H |
| (88) | Rh | 3 | H | Si(CH ₃) ₃ | H | H |
| (89) | Rh | 3 | Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃ | H | H | H |
| (90) | Rh | 3 | Si(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₅ | OCH ₃ | H | H |

【0042】

【表4】

| No. | M | n | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ |
|-------|----|---|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| (91) | Pd | 2 | H | F | H | H |
| (92) | Pd | 2 | F | F | H | H |
| (93) | Pd | 2 | H | F | OC ₇ H ₁₅ | H |
| (94) | Pd | 2 | H | NO ₂ | H | H |
| (95) | Pd | 2 | H | NO ₂ | OC ₅ H ₁₁ | H |
| (96) | Pd | 2 | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | H | H |
| (97) | Pd | 2 | H | C ₅ H ₁₁ | OCH ₃ | H |
| (98) | Pd | 2 | C ₁₅ H ₃₁ | H | H | H |
| (99) | Pd | 2 | H | OCH(CH ₃) ₂ | H | H |
| (100) | Pd | 2 | H | OC ₃ H ₇ | H | H |
| (101) | Pd | 2 | H | COCH ₃ | H | H |
| (102) | Pd | 2 | H | CF ₃ | H | H |
| (103) | Pd | 2 | H | CF ₃ | OCH(CH ₃) ₂ | H |
| (104) | Pd | 2 | H | OCF ₃ | H | CF ₃ |
| (105) | Pd | 2 | H | Si(CH ₃) ₃ | H | H |
| (106) | Pd | 2 | H | F | OC ₅ H ₁₁ | H |
| (107) | Pd | 2 | H | NO ₂ | OC ₃ H ₇ | H |
| (108) | Pd | 2 | H | C ₂ H ₅ | OCH ₃ | H |
| (109) | Pd | 2 | C ₁₀ H ₂₁ | H | H | H |
| (110) | Pd | 2 | H | COCH ₃ | H | H |
| (111) | Ir | 3 | Cl | CF ₃ | H | H |
| (112) | Ir | 3 | Cl | CF ₃ | H | CF ₃ |
| (113) | Ir | 3 | Cl | CF ₃ | OCH ₃ | H |
| (114) | Rh | 3 | Cl | CF ₃ | H | H |
| (115) | Rh | 3 | Cl | CF ₃ | H | CF ₃ |
| (116) | Rh | 3 | Cl | CF ₃ | CF ₃ | H |
| (117) | Rh | 3 | Cl | CF ₃ | OCH ₃ | H |
| (118) | Rh | 3 | Cl | CF ₃ | CH ₃ | H |
| (119) | Pd | 2 | Cl | CF ₃ | H | H |
| (120) | Pd | 2 | Cl | CF ₃ | H | CF ₃ |

【0043】

【実施例】

(実施例1～10、比較例1)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0044】

素子構成として、図1(b)に示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターニングし

て、対向する電極面積が 3 mm^2 になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を 10^{-4} Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1（ホール輸送層13）（40nm）： α -NPD

有機層2（発光層12）（30nm）：CBP：金属配位化合物（金属配位化合物重量比5重量%）

有機層3（電子輸送層16）（30nm）：Alq3

金属電極層1（15nm）：AlLi合金（Li含有量1.8重量%）

金属電極層2（100nm）：Al

【0045】

ITO側を陽極にAl側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は 70 mA/cm^2 とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は $70 \sim 210\text{ cd/m}^2$ であった。

【0046】

素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【0047】

比較例1では従来の発光材料として上記文献2に記載されているIr(ppy)₃を用いた。

【0048】

【表5】

| 実施例No. | 発光材料 No. | 輝度半減時間(時間) |
|--------|----------|------------|
| 1 | (4) | 750 |
| 2 | (7) | 500 |
| 3 | (17) | 900 |
| 4 | (18) | 850 |
| 5 | (21) | 850 |
| 6 | (23) | 500 |
| 7 | (32) | 600 |
| 8 | (56) | 700 |
| 9 | (67) | 400 |
| 10 | (74) | 450 |
| 比較例 1 | Ir(ppy)3 | 350 |

【0049】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表5に示す。従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性に由來した耐久性の高い素子が可能になる。

【0050】

(実施例11～13、比較例2)

本実施例では、素子構成として、図1(c)に示す有機層が4層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターニングして、対向する電極面積が3mm²になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁻⁴Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1(ホール輸送層13)(40nm):α-NPD

有機層2(発光層12)(30nm):CBP:所定の配位化合物(重量比7重量%)

有機層3(励起子拡散防止層17)(10nm)BCP

有機層4(電子輸送層16)(30nm):Alq3

金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm):Al

【0051】

本発明の金属配位化合物として(1)、(32)、(49)を用いた。これらの配位化合物の発光特性を知るために、フォトルミネッセンスを測定した。分光蛍光光度計(日立製:F4500)で、配位化合物の濃度 10^{-4} mol/lのトルエン溶媒中で測定を行った。励起光は350nm前後を用いた。フォトルミネッセンスのスペクトルは、ほぼ電圧印加時のEL素子のスペクトルの値と合致し、EL素子の発光が配位化合物からの発光であることが確認された。

【0052】

上記フォトルミネッセンスとEL素子の実験結果を表6に示した。

【0053】

EL素子の特性は、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製・微小電流計4140Bで測定し、発光スペクトルと発光輝度は、トプコン社製SR1とBM7でそれぞれ測定した。本実施例の各配位化合物に対応する素子はそれぞれ良好な整流性を示した。

【0054】

比較例であるIr(ppy)₃が510nmの発光スペクトルの極大値(発光最大波長)を有しているが、本実施例に用いた配位化合物を用いたEL素子は、Ir(ppy)₃より15~30nm程度長波長化していることがわかる。また、エネルギー変換効率や発光効率に関しては、Ir(ppy)₃より本実施例の方が小さい値が得られているが、これは比視感度が長波長化するに従い小さくなるためであり、本実施例の配位化合物の発光特性が本質的に劣っているためではないと考えられる。

【0055】

輝度半減時間に関しては、実施例1~11と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物の方がIr(ppy)₃より長時間化していることがわかる。

【0056】

【表6】

| 実施例 No. | 発光材料 No. | トルエン中の フォトoluminescence | EL 素子特性 | | | | 輝度半減 時間 (時間) |
|------------|-------------|----------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------|--------------------|
| | | | 発光最大 波長 (nm) | 発光最大 波長 EL (nm) | エレキ ⁺ - 変換効率 (lm/W) | 発光効率 (cd/A) | |
| 比較例2 | Ir(ppy)3 | 510 | 510 | 6.0 | 19.0 | 20 | 150 |
| 11 | (1) | 522 | 525 | 4.0 | 13.6 | 170 | 300 |
| 12 | (32) | 487 | 525 | 0.4 | 2.4 | 130 | 400 |
| 13 | (49) | 537 | 545 | 2.1 | 7.0 | 25 | 250 |

【0057】

次に本発明に用いる金属配位化合物の合成例を以下に示す。

【0058】

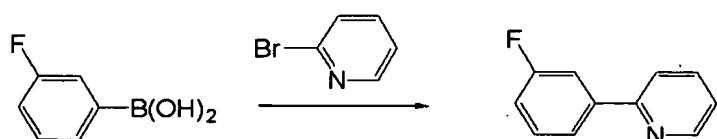
(実施例14)

例示化合物（1）の合成

1 Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン20.0 g (126.4 mmol e), 3-フルオロフェニルボロン酸17.7 g (126.4 mmol e), トルエン130 ml, エタノール65 ml および2M-炭酸ナトリウム水溶液130 mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 4.60 g (3.98 mmol e)を加えた。その後、窒素気流下で6時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液：トルエン／酢酸エチル：5/1)で精製し、2-(3-フルオロフェニル)ピリジンの淡褐色液体を6.0 g (収率34.6%)を得た。

【0059】

【化7】

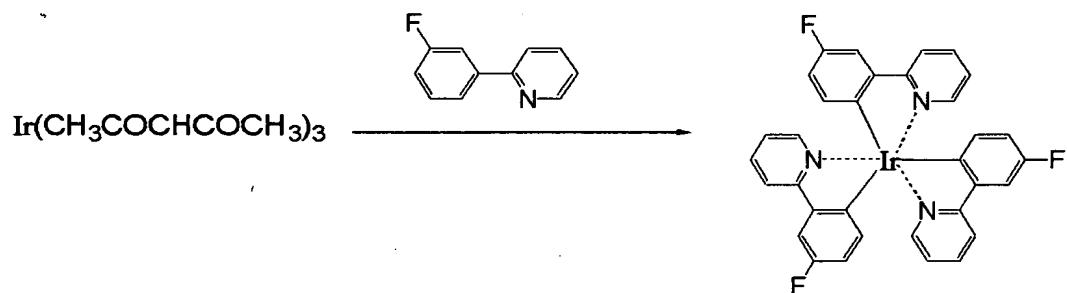


【0060】

100mlの4つ口フラスコにグリセロール50mlを入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-(3-フルオロフェニル)ピリジン1.04g(0.60mmole), イリジウム(III)アセチルアセトネート0.50g(1.02mmole)を入れ、窒素気流下で10時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[2-(3-フルオロフェニル)ピリジン]の黄色粉末0.22g(収率31.0%)を得た。

【0061】

【化8】



【0062】

(実施例15)

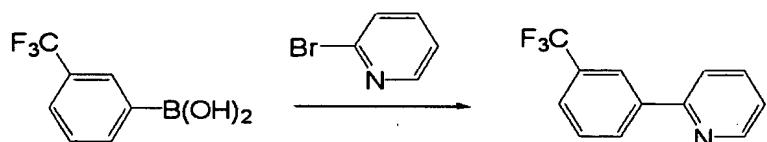
例示化合物(32)の合成

1Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン20.8g(131.6mmole), 3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸25.0g(131.6mmole), トルエン130ml, エタノール65mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液130mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)4.76g(4.12mmole)を加えた。その後、窒素気流下で7時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。得られた淡褐色液体をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:1/1)で精製し、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)

ピリジンの微褐色液体を6.0g（収率21.1%）得た。

【0063】

【化9】

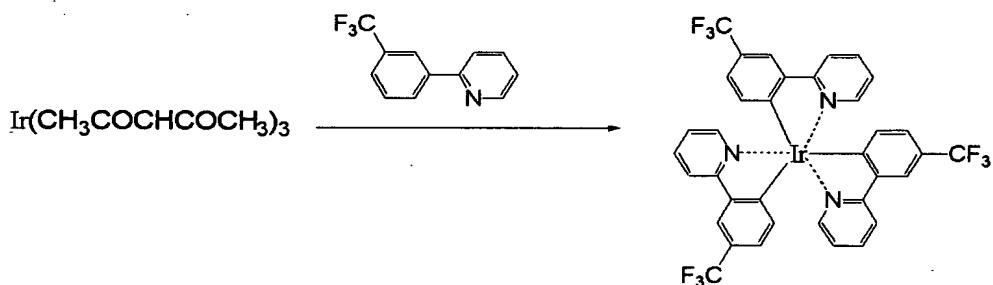


【0064】

200mlの4つ口フラスコにグリセロール100mlを入れ、窒素バブリングしながら130~140°Cで2時間加熱攪拌した。グリセロールを100°Cまで放冷し、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン2.68g(12.0mmole), イリジウム(III)アセチルアセトネート1.00g(2.04mmole)を入れ、窒素気流下で10時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸600mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100°Cで5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムに溶かして不溶物を濾去し、クロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製した。さらにクロロホルム-メタノール混合溶媒で再結晶し、イリジウム(III)トリス[2-(3-トリフルオロメチルフェニル)ピリジン]の黄色粉末0.62g(収率35.3%)を得た。

【0065】

【化10】



【0066】

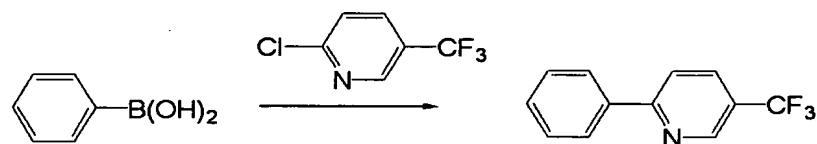
(実施例16)

例示化合物(49)の合成

1 Lの3つ口フラスコに2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン2.5.6 g (141.0 mmol), フェニルボロン酸17.2 g (141.0 mmol), トルエン140 ml, エタノール70 mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液140 mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 5.10 g (4.41 mmol)を加えた。その後、窒素気流下で6時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:5/1)で精製し、得られたクリーム色の結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製した。さらにエタノールで再結晶して2-フェニル-5-トリフルオロメチルピリジンの無色結晶13.1 g (収率41.6%)を得た。

【0067】

【化11】

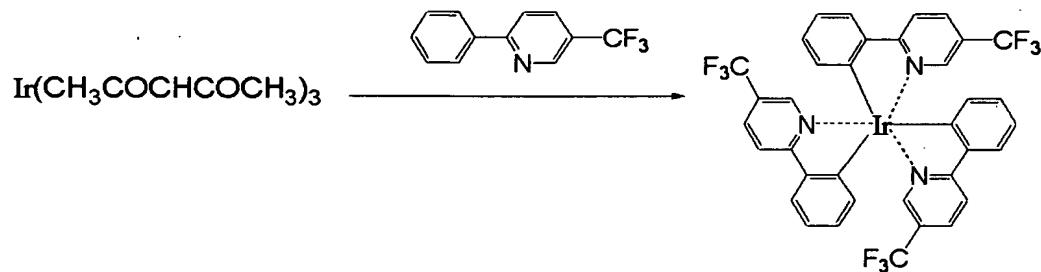


【0068】

200 mlの4つ口フラスコにグリセロール100 mlを入れ、窒素バブリングしながら130~140°Cで2時間加熱攪拌した。グリセロールを100°Cまで放冷し、2-フェニル-5-トリフルオロメチルピリジン2.68 g (12.0 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート1.00 g (2.04 mmol)を入れ、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸600 mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100°Cで4時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス(2-フェニル-5-トリフルオロメチルピリジン)の橙色粉末0.43 g (収率24.5%)を得た。

【0069】

【化12】



【0070】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、置換基 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 を換えることにより発光波長を調節することができ、EL素子の発光材料として適している。

【0071】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

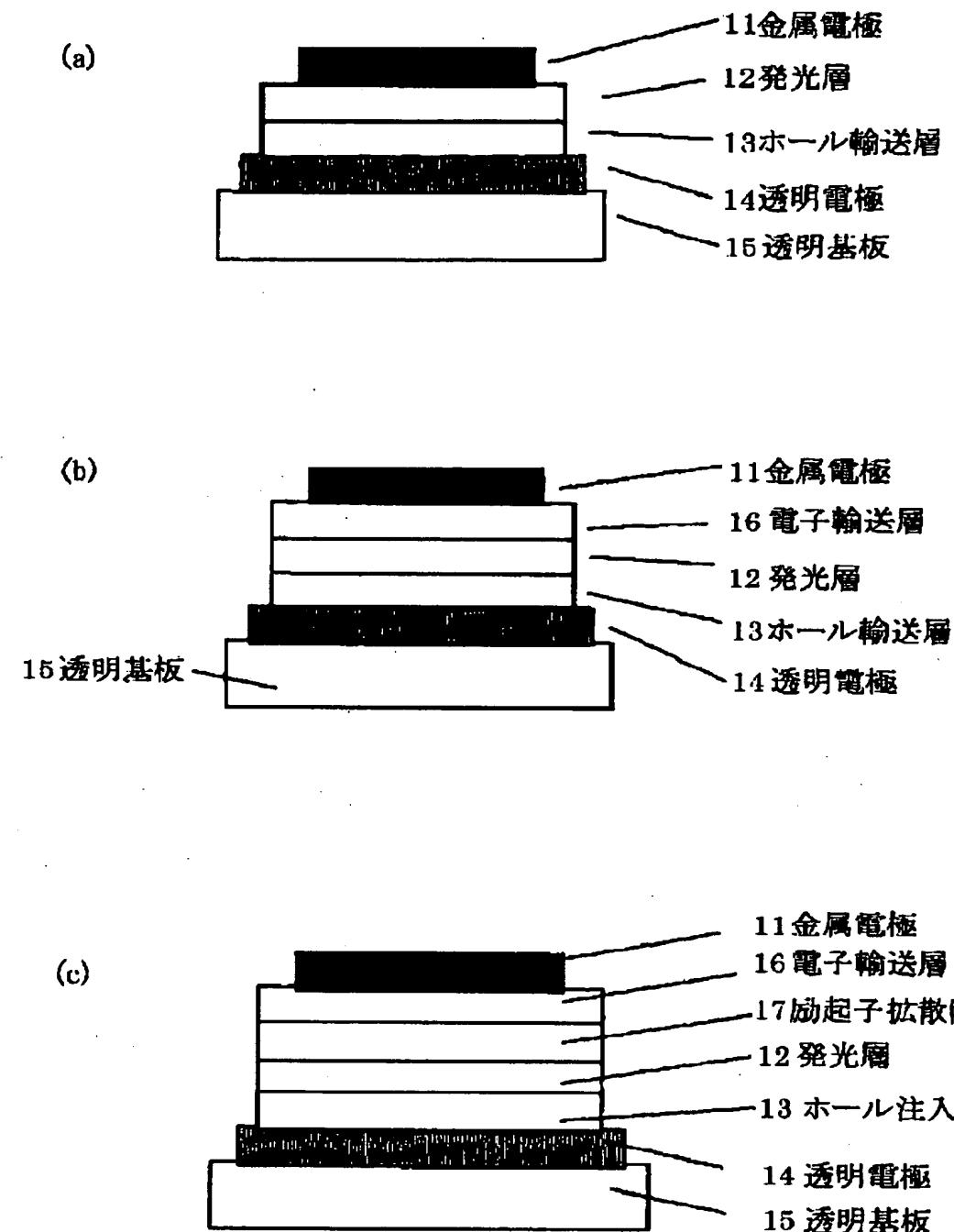
本発明の発光素子の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 励起子拡散防止層

【書類名】 図面

【図1】



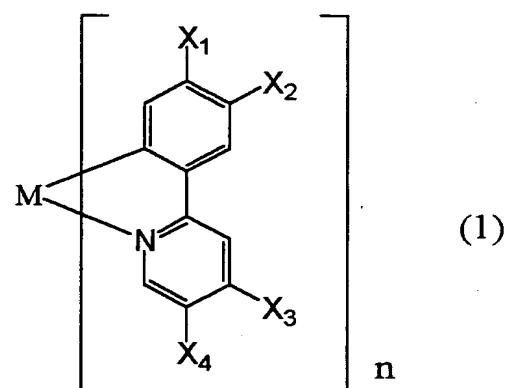
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化1】



[式中MはIr, RhまたはPdであり、nは2または3である。X₁、X₂、X₃、X₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数2から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。ただし、X₁、X₂、X₃、X₄のうち少なくとも1つは水素原子ではない。]

【選択図】 図1

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2000-358741 |
| 受付番号 | 50001518298 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第四担当上席 0093 |
| 作成日 | 平成12年11月30日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|-----------|--|
| 【識別番号】 | 000001007 |
| 【住所又は居所】 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| 【氏名又は名称】 | キヤノン株式会社 |
| 【代理人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 100096828 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 227号室 豊田・渡辺内外特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 渡辺 敬介 |
| 【選任した代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100059410 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 227号室 豊田・渡辺内外特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 豊田 善雄 |

{ 次頁無 }

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社